

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-150439

⑬ Int. Cl. 3

C 08 L 13/00  
B 32 B 25/08  
C 08 J 3/24

識別記号

LBT

府内整理番号

6770-4J  
8517-4F  
8115-4F※

⑭ 公開 平成2年(1990)6月8日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 脂肪族ポリアミドを基材とする成形用材料を一方としそしてカルボキシル基含有ゴムをもう一方とする化学的複合体の製造方法

⑯ 特 願 平1-131686

⑯ 出 願 平1(1989)5月26日

⑰ 1988年5月28日 ⑯ 西ドイツ(DE) ⑯ P3818151.7

⑱ 発 明 者 トマース・グロツセー ドイツ連邦共和国、ハルテルン、シュテッティネル・ストラーゼ、10

ブッベンダール ドイツ連邦共和国、マルル、ヘルフェステル・ストラーゼ、8

⑲ 発 明 者 ハンス・ヤダムス ドイツ連邦共和国、マルル-クライス・レツクリングハウゼン、パウル-バウマン-ストラーゼ、1

⑳ 出 願 人 ヒュールス・アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、マルル-クライス・レツクリングハウゼン、パウル-バウマン-ストラーゼ、1

㉑ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名

最終頁に統く

## 明細書

1. 発明の名称 脂肪族ポリアミドを基材とする成形用材料を一方としそしてカルボキシル基含有ゴムをもう一方とする化学的複合体の製造方法。

## 2. 特許請求の範囲

1) 熟可塑性樹脂とゴムとを加硫系の存在下に共加硫することによって複合体を製造するに当たって、カルボキシル基含有ゴム 100重量部を基準として

- 100 ~ 300 重量部のフィラー、
- 1 ~ 10 重量部の過酸化物加硫剤、
- 場合によっては 4 重量部までの加硫活性剤および
- 場合によっては補強剤を含有するゴム組成物から出発することおよび少なくとも 30 重量% の脂肪族ポリアミドを含有する熟可塑性樹脂を使用することを特徴とする、上記複合体の製造方法。

2) ゴム組成物が 150 重量部までの可塑化油を含

有する請求項 1 に記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【発明の利用分野】

本発明は、脂肪族ポリアミドを基材とする熟可塑性成形用材料を一方としそして官能化ゴムをもう一方とする固体複合体の製造方法に関する。

## 【従来技術及び発明が解決しようとする問題点】

熟可塑的に堅い成形材料とゴム弹性の成形材料とより成る複合材料は一般に接着、ネジ止め、ビュウ止めまたは機械的なかしこ(Verkralen)によって接合される。最近では、ポリフェニレンエーテル(PPE)を基材とする成形用材料と一定の二重結合をもち硫黄あるいは過酸化物で加硫し得るゴムとの間の化学的複合体の製造方法を開発したことが興味を持たれている(ドイツ特許出願公開第3,602,705号明細書およびドイツ特許出願第P 3,739,891.0号明細書参照)。

得られた接合強度値は注目すべきものである。但し、溶剤に対するPPE成形用材料の安定性は

その耐候性と同様に未だ満足なものでない。

原則として、周知のように上記の要求を充分に考慮に入れて他の熱可塑性成形用材料をこの方法において使用することも考えられる。しかしながら、例えば周知の通り溶剤に対して安定であるポリアミド(PA)では非常に良く知られている方法条件のもとで充分な接合強度を得ることができないことが判った(比較実験 Aおよび B 参照)。それ故に充分な接着強度並びに良好な耐溶剤性および耐候性を示す、ポリアミドとゴムとの間の複合体を製造することは不可能と見なされている。

#### 【発明の構成】

驚くべきことに本発明者は、これを可能とする方法を見出した。この方法は、カルボキシル基含有ゴム 100重量部を基準として

- 100 ~ 300 重量部のフィラー、
- 1~10 重量部の過酸化物加硫剤、
- 場合によっては 4重量部までの加硫活性剤および

使用することができる。

- 複合体が有利なことに数分間で製造される、
- 複合体系で使用されるPA- 成形用材料およびゴムが溶剤、例えばベンジン等に対して安定でありそして屋外で問題なく使用できる、
- 接合が、試験において通常ゴム中の凝聚部分で分離があり、相界面では分離しない程に強い。

最初にPA- 含有成形用材料の組成物をその成分

- a) ポリアミド、
- b) 場合によってはポリフェニレンエーテル(PPE)
- c) 添加物

と一緒に以下に説明する。

本発明で使用するポリアミドa)はその主鎖に-CO-NH- 結合を有している。加熱によって溶融し得るあらゆるポリアミドが適している。適するポリアミドの特別な例には、PA 46、PA 6、PA 66、PA 12、PA 612、PA 11 およびPA 610 がある。ポリアミドは公知のように重縮合によ

る場合によっては補強剤

を含有するゴム組成物から出発すること、少なくとも30重量% の脂肪族ポリアミドを含有する熱可塑性樹脂を使用することおよび複合体をPA- 含有熱可塑性成形用材料と上記ゴム組成物とを共加硫反応させることによって製造することを本質としている。

特に、EP(D)H- またはNBR-ゴムが適している。ポリアミドとしてはPA 46、PA 6、PA 66、PA 12、PA 612、PA 11 および/またはPA 610のタイプを使用するのが有利であり、その際NH<sub>2</sub>-末端基が重要である。ポリアミドの70% まではポリフェニレンエーテルに替えられてもよい。熱可塑性樹脂とゴムとの共加硫反応は好ましくは 140~200 °C の温度で 2~30分、特に 150~180 °C で 5~10分実施するのが好ましい。更に本発明の方法で製造された材料も本発明の対象である。

本発明の方法は以下の長所を有している:

- ポリアミドだけでなくPA/PPE- 成形用材料も

って製造される。ポリアミド中のCOO- 基とNH<sub>2</sub>-基との比は 1:X (但し、X は 1より多く100 より小さい) であるのが有利である。

適するポリアミド/ ポリフェニレンエーテル- 成形用材料は、少なくとも30重量% のポリアミドと70重量% までのポリフェニレンエーテルとを溶融混和することによって製造される。ポリアミドとポリフェニレンエーテルとを基材とする成形用材料は、例えばドイツ特許出願公開第3,027,104 号明細書および同第3518,278号明細書並びにヨーロッパ特許出願公開第147,874 号公報およびヨーロッパ特許第24,120号に開示されている。この成形用材料が一般に相容付与剤を含有することは当業者の知るところである。

この成形用材料は場合によっては別の添加物c)、例えば安定剤、加工助剤、発泡剤、金属繊維、カーボンブラック、グラファイトおよび金属フリッター、二酸化チタン、着色顔料および硫化亜鉛を含有している。熱可塑性成形用材料中の補強剤の割合は50重量% まであり、防炎

剤のそれは20重量%までありそして全ての一般的添加物は合計して10重量%まである(但し、これらの重量%は成形用材料全体を基準としている)。

本発明の方法で使用するゴム組成物は、例えば公知のように不飽和酸または酸誘導体、例えばマレイン酸または無水マレイン酸でのカルボキシル化によって製造されるカルボキシル基含有ゴムを含有している(例えば米国特許第4,010,223号明細書参照)。これらのゴムは不飽和酸、例えばアクリル酸との共重合によって製造することも可能である。原則として、公知の方法で製造されるカルボキシル基を含有するあらゆるゴムが適している。しかしながらカルボキシル化したEP(D)H- およびNBR-ゴムが特に有利である。

EP(D)H-ゴムは、公知のようにエチレンおよびプロピレンおよび場合によってはジエンより成る混合物をチグラー・ナッタ触媒、例えばジエチルアルミニウム・クロライドの存在下に重

より成る共重合体が適している。

加硫物は高い抗張力、良好な弾性および非常に良好な摩擦抵抗に特徴がある。ニトリルゴムについての典型的な耐油- および耐溶剤性は、重合の際に不飽和の酸誘導体を添加することによって悪影響を受けない。

適するNBR-ゴムは、グッドイヤー・タイヤ・アンドラバー・カンパニー社(GoodYear Tire & Rubber Company)、アクロン(Akron)、オハイオ州、米国によってCHEMIGUM(商標) NV 775の名称でそしてBF Goodrich、NR、Arnhem、オランダによってHYCAR(商標) 1472の名称で製造されている。

フィラーとしては、EP(D)H- およびNBR-ゴムにおいて一般に使用されるあらゆる物質、例えばカーボンブラック、珪酸、珪酸塩、炭酸カルシウム、酸化亜鉛およびステアリン酸が適している。

可塑剤は、100重量部のゴムを基準として好ましくは50重量部までの量のナフテン油が特に

合することによって製造されるゴムである。

EPDM-ゴムは、例えば25%より多いエチレン、25%より多いプロピレン及び1~10%、特に1~3%の非共役ジエン、例えばビシクロ(2.2.1)-ヘプタジエン、ヘキサジエン-1,4、ジシクロペンタジエン及び特に5-エチリデンノルボルネンより成る混合物を重合することによって製造される。

適するEPM-ゴムは、例えばEXXON社によってEXCELOR VA 1803(商標出願中)の名称で製造されている。適するEPDM-ゴムは例えばBunaerwerke Huels GmbH、D-4370 MarlのMSA-変性したBUNA(商標)AP(商品名: Versuchsprodukt 4496)である。

ニトリル-ゴム(NBR)は50~80重量%のブタジエンと相応して50~20重量%のアクリルニトリルとの共重合によって製造される。特別な変性でカルボキシル基含有ニトリル-ゴムが生じる。ここではブタジエン、アクリルニトリルとアクリル酸、メタクリル酸またはソルビン酸と

適する。

適する過酸化物系加硫剤は当業者に知られている過酸化物、例えば2,5-ジメチル-2,5-ビス(第三-ブチルバーオキサイド)-ヘキサン、ジクミルバーオキサイド、4,4-ジ-第三-ブチルバーオキシ-a-ブチルバレラート、1,1-ジ-第三-ブチルバーオキシ-3,3,5-トリメチル-シクロヘキサンおよびビス-(第三-ブチルバーオキシイソプロピル)ベンゼンがある。過酸化物系加硫剤を用いることについての詳細は、Akzo-Chemieのパンフレット"Rubbery Chemical-Crosslinking-Peroxides"(出版日: 1985年4月)に記載されている。

加硫活性剤としては例えばトリアリルシアヌレート(TAC) およびアクリレート、例えばエチレングリコールジメタクリレート(EDMA) およびトリメチロールプロパントリメタクリレート(TRIM)が適している。特にTAC および/またはEDMAが特に有利である。

固く且つゴム弾性のある成形用材料で構成さ

れた成形部材の製造は一・または二段階で行うことができる。

二段階法の場合には、プレス成形、射出成形または押出成形によって製造された熱可塑性樹脂製成形体を、場合によっては予備成形されたゴム組成物と組み合わせ、次いでゴムの加硫条件に曝す。堅い成形体とゴムとの組み合わせは、プレス成形、射出成形または押出成形によって行うことができ、その際に固体粘性(Masseviskosität)に関するゴムの選択は選択された成形法に依存するべきである。

二段階射出成形法の場合には、二色射出成形体を二段階で製造する場合と同様に進める。嵌込み部材としては熱可塑性樹脂を使用する。射出成形機のシリンダーおよびスクリューを公知のようにゴム加工の為に設計する。この装置は加硫温度に予備加熱することができる。

最適な共加硫条件は選択されるゴム混合物、特にその加硫系およびゴム混合物、特にその加硫系および成形体の形状に左右される。

段、ホース接合手段、バッキン栓、衝撃- および放射線吸収構造材、バネ要素：振動吸収手段、PA- 強化したゴム製プロフィール：コンベアーベルト、駆動ベルト、ビデオ- およびオーデオ- テープ装置の為の押し付けロール；バッキン：特に軸密封リング、カムボール、クラッチ- およびブレーキディスク、膜、フランジで補強された蛇腹式連結具を備えたピストン、ポンプ用ハウジングおよび- フラップ。

### 1. PA- 製成形用材料

#### 1.1 VESTAMID (商標) X 4887

このポリアミド12はラウリンラクタムを重複合しそして次いで反応をヘキサメチレンジアミンで中止することによって得られる。NH<sub>2</sub>- 末端基とCOOH- 末端基との比は 5:1 である。溶液比粘度は 1.9 である(これは 100mg の  $\alpha$ - クレゾールに 0.5 のポリアミドを溶解した濃度で測定)。

#### 1.2 VESTAMID (商標) L 1901

このポリアミド12はラウリンラクタムを重

複する装置温度は 140~200 °C、特に 150~180 °C である。加熱時に低い形状安定性の PA- 材料を用いる場合には、温度を上記の範囲の下部で選択する。

加硫時間は 3~30 分、殊に 5~10 分である。

二段階押出成形法に従って組み合わせおよび加硫を行う場合には、例えば最初の段階で製造された PA- 材料製プロフィール、例えば管状物をゴム組成物で覆い、そして場合によっては加圧下に加硫する。これに相応して板、フリース、織物およびロープを用いて行える。

一段階射出法の場合には、一段階二色射出法と同様に実施する。この場合には、ゴム加工の為に別に準備された熱可塑性樹脂加工の為の射出成形装置である。この装置を、PA- 材料の固化温度より下になければならない所定の加硫温度に加熱する。

共加硫した組成物から例えば以下の物質が製造される：

ゴム被覆されたロール、フランジ；管接合手

縮合しそして次いでドデカン- 二酸との反応で中止することによって得られる。

NH<sub>2</sub>- 末端基とCOOH- 末端基との比は 1:2 である。これ以外の、この生成物の性質は VESTAMID (商標) X 4887 のそれに相当する。

#### 1.3 VESTAMID (商標) L 2032

更に老化防止剤および離型助剤を含有するガラス織維補強 PA 12 である。NH<sub>2</sub>- 末端基とCOOH- 末端基との比は 1:1.7 である。

#### 1.4 VESTAMID (商標) X 1852

2.1 の溶液比粘度(これは 100mg の  $\alpha$ - クレゾールに 0.5 のポリアミドを溶解した濃度で測定)を持つ PA 12 である。NH<sub>2</sub>/COOH- 比は 1:2 である。

#### 1.5 VESTAMID (商標) D 18

1.95 の溶液比粘度を持つ PA 12 である。NH<sub>2</sub>- 基とCOOH- 基との比は 10:1 である。

これはヒュルス・アクチエンゲセルシャフト (Huels Aktiengesellschaft)、D-4370 Marl の生成物である。この生成物の別の性質は、

製品インホメーション "VESTAMID (商標)" (1986年10月) に記載されている。

#### 1.6 VESTOBLEND (商標)

このポリアミド/ポリフェニレンエーテル-成形用材料は、ドイツ特許出願公開第3,615,393号明細書に相応して30~95重量%のポリアミドと5~70重量%のポリフェニレンエーテルとを溶融混合することによって製造される。この成形用材料はヒュルス・アー・ゲー(Huels AG)、D-4370 Marlの製品である。この製品の性質は製品インホメーション "VESTOBLEND (商標)" 3083/12.87に記載されている。

#### 1.7 ULTRAMID (商標) A 5

これは BASF 社、Ludwigshafenのポリアミド 66である。この生成物の性質は、種別パンフレット "ULTRAMID"、1979に記載されている。

#### 1.8 ULTRAMID (商標) B 4

これは BASF 社、Ludwigshafenのポリアミ

ド 6である。この生成物の性質も同様に、種別パンフレット "ULTRAMID"、1979に記載されている。

#### 1.9 NOVAMID(商標) EN 107J

この生成物は三菱化成株式会社の高ジアミン調整された PA 6である。NH<sub>2</sub>-末端基とCOOH-末端基との比は約 22:1である。

#### 2.ゴム

##### 2.1 EXXELOR VA 1803

これは EXXON Chemicals社、Wilmington、デラウェア州、米国のMSA-変性EPM-ゴムである。この生成物の性質は、技術インホメーション "EXXELOR VA"、1988年3月1日に記載されている。

##### 2.2 Versuchsprodukt 4496

この生成物はBUNA AP 437(EPDM)のMSA-変性によって得られる。性質は、製品インホメーション "BUNA (商標) AP"、1980年12月に記載されている。

##### 2.3 CHEMIGUM (商標) NX 775

これは Goodyear Fire & Rubber 社、米国アイオワ州アクロン(Akron)のカルボキシル基含有NBR-ゴムである。この生成物の性質は1987年11月出版の製品インホメーション "CHEMIGUM NX 775"に記載されている。

#### 2.4 HYCAR(商標) 1472

この生成物は、オランダ国アルンハイム(Arnheim)のBF Goodrich 社によって製造されている。その性質は1986年10月出版の製品パンフレット "HYCAR (商標)"に記載されている。接合効果を実証する為に、DIN 53,531、第1部に従って、熱可塑性PA-含有ポリマーから合成樹脂製板を製造し、これの1/3をテフロン製フィルムで覆い、この板の上に適当なゴム製膜を載せ、次いでプレス成形法によって複合体を製造し、最後に試験体を25mmの幅で端で切りとする。

ゴム組成物は第1および3表に記載してある。第2および4表には実験結果が示されている。原則として、加硫活性剤を省いた場合には匹敵し得る値が得られる。

第1表: ゴム組成物の成分 3.1~3.7 (数字は重量部である)

| 実験例                          | 3.1 | 3.2 | 3.3 | 3.4 | 3.5 | 3.6 | 3.7 |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| ゴム2.1                        | 100 | -   | -   | -   | -   | -   | -   |
| ゴム2.2                        | -   | 100 | 100 | -   | -   | -   | -   |
| ゴム2.3                        | -   | -   | -   | 100 | 100 | -   | -   |
| ゴム2.4                        | -   | -   | -   | -   | -   | 100 | 100 |
| 酸化亜鉛 <sup>1)</sup>           | 5   | 10  | 5   | -   | -   | -   | -   |
| 珪藻アルミニウム <sup>1)</sup>       | -   | 140 | -   | -   | -   | -   | -   |
| Jasperite 10 E <sup>1)</sup> | -   | 50  | -   | -   | -   | -   | -   |
| 油 <sup>1)</sup>              | 60  | 50  | 60  | -   | -   | -   | -   |
| VULKASIL C <sup>1)</sup>     | -   | -   | -   | -   | 40  | -   | 40  |
| シラン A 172 <sup>1)</sup>      | 1.5 | 1.5 | 1.5 | -   | -   | -   | -   |
| VULKANOK HS <sup>1)</sup>    | 1.5 | 1.5 | 1.5 | -   | -   | -   | -   |
| DUREX O <sup>1)</sup>        | 100 | -   | -   | -   | -   | -   | -   |
| CORAX N 550 <sup>1)</sup>    | -   | -   | 100 | 40  | -   | 40  | -   |
| TAC <sup>1)</sup>            | 1   | 1   | 1   | -   | -   | -   | -   |
| Perkadox 14/40 <sup>1)</sup> | 7.5 | 7.5 | 7.5 | -   | -   | -   | -   |
| EDMA <sup>1)</sup>           | -   | -   | -   | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| Perkadox 8C 40 <sup>1)</sup> | -   | -   | -   | 3   | 3   | 3   | 3   |
| ステアリン酸                       | -   | -   | -   | 1   | 1   | 1   | 1   |

## 第1表の説明:

- 1) 使用した酸化亜鉛は99%より高い純度を有している。粒度は0.8~1.0 mmである。
- 2) 硅酸アルミニウムとしては組み合わせたチャイナ・クレー (POLESTAR (商標) 200 R、製造元: ECC International, St. Austell, Cornwall, Grossbritannien) タイプを使用する。この生成物の性質は上記会社のパンフレットに記載されている。
- 3) Juraperle (商標) 10 HはWingertsberg Fuellstoff und Kreidewerk GmbH社、Koeln-Bayernのフィラーである。
- 4) パラフィン油としては、Sunoil Belgien NV社、Antwerpen の製品であるSunpar 150を使用する。
- 5) Vulkasil C(高活性硅酸)を使用する。この生成物はバイエル・アー・ゲー(Bayer AG)社、D-5090、Leverkusenで得られる。
- 6) Silane A 172 はビニル-トリス-(2-メトキシエトキシ)-シランの商標である。

- 7) VULKANOX(商標) HS (バイエル・アー・ゲー社、D-5090、Leverkusenの老化防止剤)を使用する。これは2,2,4-トリメチル-1,2-ジハイドロキノンである。
- 8) DUREX(商標) O(デグサ(Degussa)社、Hanauの半強化ガス-カーボンブラック)を使用する。
- 9) CORAX(商標) N 550 はデグサ(Degussa)社、Hanau の製品である。
- 10) TAC(トリアリルシアヌレート) はデグサ(Degussa)社、Hanau の製品である。
- 11) Perkadox 14/40およびPerkadox BC 40はアクゾ・ヘミー(Akzo-Chemie)の製品である。
- 12) EMDA(エチレングリコールジメタクリレート) はデグサ(Degussa)社、Hanau の製品である。
- 13) 過酸化物として Perkadox BC 40[オランダのアクゾ・ヘミー(Akzo-Chemie)の製品]を使用する。

第2表: 本発明の複合材料の性質。分離は全ての場合に凝集力について行った。即ち、試験体のヒビ割れは合成樹脂とゴムとの界面でなくゴム部分の内部で生じた。

| ゴム  | ポリアミド<br>材料 | 加硫温度<br>(°C) | 加硫時間<br>(分) | 分離力<br>(N/mm) |
|-----|-------------|--------------|-------------|---------------|
| 3.1 | 1.1         | 160          | 25          | 17.0          |
|     | 1.2         | 160          | 25          | 14.4          |
|     | 1.5         | 180          | 15          | 13.9          |
|     | 1.6         | 150          | 30          | 9.7           |
|     | 1.7         | 180          | 15          | 17.4          |
|     | 1.8         | 180          | 15          | 16.8          |
| 3.2 | 1.9         | 180          | 15          | 14.4          |
| 3.3 | 1.1         | 160          | 25          | 13.1          |
|     | 1.4         | 160          | 25          | 12.7          |
|     | 1.6         | 150          | 30          | 11.2          |
| 3.4 | 1.1         | 160          | 15          | 18.1          |
|     | 1.9         | 180          | 10          | 10.9          |
| 3.5 | 1.1         | 160          | 15          | 16.2          |
|     | 1.5         | 180          | 10          | 15.6          |

第2表の統計

| ゴム  | ポリアミド<br>材料 | 加硫温度<br>(°C) | 加硫時間<br>(分) | 分離力<br>(N/mm) |
|-----|-------------|--------------|-------------|---------------|
| 3.6 | 1.1         | 160          | 15          | 11.2          |
|     | 1.2         | 160          | 15          | 10.0          |
|     | 1.3         | 160          | 15          | 8.8           |
|     | 1.4         | 160          | 15          | 8.4           |
|     | 1.5         | 180          | 10          | 10.8          |
|     | 3.7         | 1.6          | 25          | 10.9          |
|     |             | 180          | 10          | 10.7          |

第3表: ゴム組成物の成分 (数字は重量部である)

| 実施例                               | 3.8   | 3.9   | A     | B     |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| ゴム2.2                             | 100.0 | -     | 100.0 | -     |
| ゴム2.3                             | -     | 100.0 | -     | 100.0 |
| ZnO <sup>1)</sup>                 | 10.0  | -     | 5.0   | 5.0   |
| 珪酸アルミニウム <sup>2)</sup>            | 140.0 | -     | 140.0 | -     |
| Jeraperle 10 H <sup>3)</sup>      | 60.0  | -     | 60.0  | -     |
| 油 <sup>4)</sup>                   | 50.0  | -     | 50.0  | -     |
| シラン A 172 <sup>5)</sup>           | 1.5   | -     | 1.5   | -     |
| VULKANOX BST <sup>6)</sup>        | 1.5   | -     | 1.5   | -     |
| Perkadox 14/40 <sup>7)</sup>      | 7.5   | -     | -     | -     |
| Perkadox BC 40 <sup>8)</sup>      | -     | 3.0   | -     | -     |
| 活性剤 TAC <sup>9)</sup>             | 1.0   | -     | -     | -     |
| 活性剤 ED MA <sup>10)</sup>          | -     | 0.5   | -     | -     |
| ステアリン酸                            | -     | 1.0   | 1.0   | 1.0   |
| VULKANOX DDA <sup>11)</sup>       | -     | -     | 1.5   | -     |
| VULKACIT LDB <sup>12)</sup>       | -     | -     | 1.5   | -     |
| VULKACIT P extra H <sup>13)</sup> | -     | -     | 0.8   | -     |
| VULKACIT Mercapto <sup>14)</sup>  | -     | -     | 1.0   | -     |

第3表の続き

| 実施例                       | 3.8 | 3.9  | A   | B    |
|---------------------------|-----|------|-----|------|
| TMTD 80 <sup>15)</sup>    | -   | -    | 1.0 | -    |
| 硬質                        | -   | -    | 0.8 | 0.5  |
| VULKASIL C <sup>16)</sup> | -   | 40.0 | -   | 40.0 |
| TMTD <sup>17)</sup>       | -   | -    | -   | 3.0  |

第3表の説明

1)~13) は第1表参照

14) VULKANOX (商標) DDA(バイエル・アー・ゲー(Bayer AG)社、D-5090、Leverkusenの老化防止剤) を使用する。これはスチレン化したジフェニルアミン(SDPA)である。

15) 促進剤として VULKACIT(商標) P (亜鉛-エチル-フェニル-ジチオカルバマート)、VULKACIT(商標) LDB (亜鉛-ジブチル-ジチオカルバマート) およびVULKACIT(商標) Mercapto (メルカブト-ベンゾチアゾール) を使用する。これはバイエル・アー・ゲー(Bayer AG)社、D-5090、Leverkusenの製品である

る。

16) Reincheime社、Mannheimの商標名RHENOGRA M(商標) TMTD 80 のTMTD(テトラメチルチウラミド-スルフィット) を使用する。

第4表

| ゴム  | ポリアミド | 剝離試験での接着強度<br>(N/mm) |
|-----|-------|----------------------|
| 3.8 | 1.1   | 14.6/15.4/13.2       |
| 3.9 | 1.1   | 15.0/15.5/18         |
| A   | 1.1   | 0°                   |
| B   | 1.1   | 0°                   |

・ゴム層が力を必要なしにポリアミドから剝離される("複合体でない")

本発明は特許請求の範囲に記載の方法に関するものであるが、実施の趣旨として以下を包括する:

1) ゴム組成物がゴム成分としてカルボキシル化したEP(D)M- またはNBR-ゴムを含有している請求項 1に記載の方法。

2) ポリアミドとしてPA 46、PA 6、PA 66、PA 12、PA 612、PA 11 および/またはPA 610を使用する請求項 1または上記 1項記載の方法。

3) ポリアミドが COOH 基と NH<sub>2</sub> 基とを 1:X (ただし、X は 1 より多く 100 より小さい) の比で含有する請求項 1または上記 1または 2項記載の方法。

4) 熟可塑性樹脂が70重量%までポリフェニレンエーテルを含有している請求項 1または上記第1~3項の何れか一つに記載の方法。

5) ゴム組成物の添加物として、酸化亜鉛、皮酸カルシウム、珪酸、カーボンブラックおよび/または珪酸アルミニウムを用いる請求項 1または上記第1~4項の何れか一つに記載の方法。

6) 共加硫を 140~200 °C で 2~30 分、殊に 150~180 °C で 5~10 分実施する請求項 1または上記第1~5項の何れか一つに記載の方法。

7) 請求項 1または上記第1~5項の何れか一つに記載の方法で製造された共加硫物。

代理人 江崎光好

代理人 江崎光史

第1頁の続き

⑥Int. Cl. 1  
C 08 L 71/12 77/00 識別記号 LQP LQR 庁内整理番号 7921-4 J 7038-4 J

⑦発明者 クラウスベーター・リヒテル ドイツ連邦共和国、マルル、エルルブリュツゲ ストラーセ、38

⑦発明者 クリストイアン・ゲルト ドイツ連邦共和国、ハルテルン、ブルツクテレル ストラーセ、8